

FORMING MATERIAL FOR BIODEGRADABLE PLASTIC AND BIODEGRADABLE FORMED PRODUCT USING THIS MATERIAL**Publication number:** JP11315197**Also published as:****Publication date:** 1999-11-16

EP0934976 (A)

Inventor: IVES PETER JOHN; PALMER DAVID JONATHAN;
WOODFINE BARRY

EP0934976 (A)

Applicant: KOBE STEEL LTD**Classification:****- international:** C08K3/00; C08L67/04; C08K3/00; C08L67/00; (IPC1-
7): C08L67/04; B29C45/00; B29C47/00; C08K3/00;
C08K7/02**- european:** C08K3/00P; C08L67/04**Application number:** JP19990020570 19990128**Priority number(s):** GB19980002612 19980206**Report a data error here****Abstract of JP11315197**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject forming material capable of producing a formed material by extrusion molding or injection molding even in the case where it has a lower molecular weight than the conventional polymer for injection molding by compounding a hydroxycarboxylic acid oligomer having a specific molecular weight. **SOLUTION:** This forming material is obtained by compounding (A) a hydroxycarboxylic acid oligomer having a molecular weight of 15000 or less, preferably 10000 or less, more preferably in the range of 1000-5000 optionally with (B) 70 wt.% or less (0 is not included), preferably 30-60 wt.% of a mineral filler, (C) 30 wt.% or less (0 is not included), preferably 10-20 wt.% of plant fiber, or the like. An example of the component A is preferably a homopolymer or copolymer prepared by using lactic acid and/or glycolic acid as a monomer, more preferably a homopolymer of lactic acid. Examples of the component B include calcium carbonate, mica, talc, alumina, silica, or the like. Examples of the component C include hemp, jute, cannabis, cellulose or the like.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-315197

(43)公開日 平成11年(1999)11月16日

(51)Int.Cl.⁶ 譲別記号
C 0 8 L 67/04
B 2 9 C 45/00
47/00
C 0 8 K 3/00
7/02

F I
C 0 8 L 67/04
B 2 9 C 45/00
47/00
C 0 8 K 3/00
7/02

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-20570

(71)出願人 000001199

(22)出願日 平成11年(1999)1月28日

株式会社神戸製鋼所
兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(31)優先権主張番号 9802612 3

(72)発明者 ピーター ジョン アイブス
イギリス ジーエー2 5エーエフ サリ
一州 ギルフォード サリー リサーチ
パーク ヌージェント ロード 10 コウ
ベ スチール ヨーロッパ リミテッド
リサーチ ラバラトリリー内

(32)優先日 1998年2月6日

(74)代理人 弁理士 小谷 悅司 (外2名)

(33)優先権主張国 イギリス (GB)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 生分解性プラスチックの成形材料及びこれを用いた生分解性成形品

(57)【要約】

【課題】 従来射出成形用ポリマーとして必要とされて
いた分子量よりも低い分子量であっても成形できるヒド
ロキシカルボン酸系生分解性プラスチックの成形材料、
及びこれらを用いて製造した生分解性成形品を提供す
る。

【解決手段】 押し出し又は射出成形用の成形材料であ
って、分子量15000以下、好ましくは10000以
下、より好ましくは1000~5000のヒドロキシカ
ルボン酸オリゴマーを含有する。さらにミネラル充填材
を70重量%以下(0を含まない)を含有することが好
ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 押し出し又は射出成形用の成形材料であって、分子量15000以下のヒドロキシカルボン酸オリゴマーを含有することを特徴とする生分解性プラスチックの成形材料。

【請求項2】 押し出し又は射出成形用の成形材料であって、分子量10000以下のヒドロキシカルボン酸オリゴマーを含有することを特徴とする生分解性プラスチックの成形材料。

【請求項3】 押し出し又は射出成形用の成形材料であって、分子量1000～5000のヒドロキシカルボン酸オリゴマーを含有することを特徴とする生分解性プラスチックの成形材料。

【請求項4】 前記ヒドロキシカルボン酸オリゴマーは、乳酸及び／又はグリコール酸をモノマーとして用いたホモポリマー又はコポリマーである請求項1～3のいずれかに記載の成形材料。

【請求項5】 前記ヒドロキシカルボン酸オリゴマーは、乳酸のホモポリマーである請求項4に記載の成形材料。

【請求項6】 さらにミネラル充填材を70重量%以下(0を含まない)含有する請求項1～5に記載の成形材料。

【請求項7】 さらにミネラル充填材を30～60重量%含有する請求項1～5に記載の成形材料。

【請求項8】 前記ミネラル充填材は、カルシウムカーボネート、マイカ、タルク、アルミナ、シリカ、アルミニシリケート、及びクレーよりなる群から選択される少なくとも1種である請求項6又は7に記載の成形材料。

【請求項9】 さらに植物繊維を30重量%以下(0を含まない)含有する請求項1～8のいずれかに記載の成形材料。

【請求項10】 さらに植物繊維を10～20重量%含有する請求項1～8のいずれかに記載の成形材料。

【請求項11】 前記植物繊維は、麻、ジュート、大麻、亜麻、セルロース及びリグニンよりなる群から選択される少なくとも1種である請求項9又は10に記載の成形材料。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の成形材料から作られる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、射出成形、押し出し成形に好適なヒドロキシカルボン酸系の成形材料、及び当該成形材料を用いて製造した成形品に関するものである。さらに詳しくは、実質的に生分解性又は自然に存在する材料だけで構成された成形材料及びこれらを用いて製造した成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】環境問

題に対する公衆の意識の向上から、生分解性プラスチックからなる製品のように「環境に優しい製品」が求められるようになってきている。生分解性プラスチックは、土壤、堆肥、汚水、泥などのような環境中に埋設されると、自然におけるオーガニズムの活動の下で、バイオマス、二酸化炭素、水に分解される。従って、生分解性プラスチックに属するポリ乳酸(ポリラクチド)(以下「PLA」と略記する)、グリコール酸や他のヒドロキシカルボン酸に基づくプラスチックは、このような環境下で生分解性であり、生分解品を製造するのに好適に用いられる。

【0003】しかしながら、PLAなどの生分解性ポリマーが、当業者に受け入れられるためには、射出成形できる程度にポリマーの分子量が高くなければならない。つまり、PLAに限らず、射出成形に供されるほとんどのプラスチックには、溶融ポリマーの粘度がある程度以上の高い値である必要があることに加え、射出成形中に解重合が起るため、一般に高分子量のポリマーだけが射出成形に用いられる。具体的には、最低でも分子量は50000～70000程度必要であると考えられている

(例えばJanshidiら、polymer 29(1988年)第1～2頁)。一方、このような高分子量のPLAやポリグリコール酸を製造するには、①脱水による乳酸、グリコール酸のオリゴマー化、②オリゴマーの解重合によるラクチド、グリコリド等の環状2量体の生成、③環状2量体の開環重合による高分子量のPLA、ポリグリコール酸の生成の3工程を経て製造しなければならないため、ポリマー製造には多大なコストがかかることになる。このため、安価なオリゴマーを有用に利用する方法が望まれていた。

【0004】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、従来射出成形用ポリマーとして必要とされていた分子量よりも低い分子量であっても成形できるヒドロキシカルボン酸系生分解性プラスチックの成形材料、並びにこれらを用いて製造した生分解性成形品を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、天然に存在する材料又は生分解性プラスチックだけからなる射出成形材料を鋭意検討した結果、分子量10000未満のPLA(PLAオリゴマー)を用いたPLA成形材料であっても良好な押し出し成形性、射出成形性を示すこと、これらを用いて容易に天然の無機物充填生分解製品を製造できることを見い出し、本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明の生分解性プラスチックの成形材料は、押し出し又は射出成形用の成形材料であって、分子量15000以下、好ましくは10000以下、より好ましくは1000～5000のヒドロキシカルボン酸オリゴマーを含有することを特徴とする。

【0007】前記ヒドロキシカルボン酸オリゴマーは、

乳酸及び／又はグリコール酸をモノマーとして用いたホモポリマー又はコポリマーであることが好ましく、より好ましくは、乳酸のホモポリマーである。

【0008】本発明の成形材料には、さらにミネラル充填材を70重量%以下(0を含まない)、好ましくは30~60重量%含有してもよい。前記ミネラル充填材は、カルシウムカーボネート、マイカ、タルク、アルミナ、シリカ、アルミノシリケート、及びクレーによる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0009】また、本発明の成形材料には、さらに植物繊維を30重量%以下(0を含まない)、好ましくはさらに植物繊維を10~20重量%含有してもよい。前記植物繊維は、麻、ジュート、大麻、亜麻、セルロース及びリグニンによる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0010】本発明の生分解性プラスチックの成形品は、本発明の成形材料から製造されたものである。

【0011】ここで、オリゴマーの分子量は、数平均分子量で、GPC(ゲルバーミエーションクロマトグラフィ)によって測定されたものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の生分解プラスチック用成形材料は、押し出し成形又は射出成形用の成形材料であって、分子量が15000以下のヒドロキシカルボン酸オリゴマーを含有するものである。すなわち、成形材料の樹脂成分として、ヒドロキシカルボン酸オリゴマーを主体とするものである。

【0013】ヒドロキシカルボン酸オリゴマーの分子量は、10000以下が好ましく、より好ましくは1000~5000である。

【0014】オリゴマーを形成するヒドロキシカルボン酸としては、乳酸又はグリコール酸が好ましく用いられる。

【0015】成形材料に含まれる生分解性プラスチックとして、ヒドロキシカルボン酸オリゴマーを使用することは、主として以下の2つの理由から有用である。第1に、高分子量のポリ乳酸、ポリグリコール酸よりも低分子量のオリゴマーの方が生分解速度がかなり速くなることである。第2に、オリゴマーを使用することにより、ポリ乳酸やポリグリコール酸等の製造ルートのうち2つの工程を減らすことができる。つまり、ポリ乳酸やポリグリコール酸は、一般に、①脱水による乳酸、グリコール酸のオリゴマー化、②オリゴマーの解重合によるラクトド、グリコリドのような環状2量体の生成、③環状2量体の開環重合による高分子量のポリ乳酸、ポリグリコール酸の生成の3段階で製造されるが、②③の工程を省くことができる。オリゴマーの縮合重合は開環反応よりも起こり易いので、結果として生分解性ポリマーの製造を単純化できることとなって、製造コストを大幅に減じ

ることができる。

【0016】成形材料としてヒドロキシカルボン酸オリゴマー単独では溶融粘度が低くなり過ぎて成形しにくいくことから、本発明の成形材料には、以下に示すような天然の充填剤を含有することが好ましい。天然の充填剤は、成形品の生分解性を損なうことなく、成形性を向上させ、しかも成形品の強度の改善にもなるからである。充填剤を含有する場合には、樹脂成分を構成するヒドロキシカルボン酸オリゴマーの含有率は成形材料の30重量%以上とすることが好ましい。一方、成形材料におけるヒドロキシカルボン酸オリゴマーの含有率は、成形性の点から、70重量%以下が好ましく、より好ましくは50重量%以下である。

【0017】本発明の成形材料に含有される天然の充填剤としては、チョーク、マイカ、タルク、アルミナ、シリカ、アルミノシリケート、クレー等のような天然のミネラルが好ましい。

【0018】天然のミネラルの含有量は、成形材料の70wt%以下が好ましく、より好ましくは30~60wt%である。

【0019】また、本発明の成形材料に含有される他の天然の充填剤としては、麻、ジュート、大麻、亜麻、セルロース、リグニン等の植物繊維が挙げられる。これらのうち、セルロースが特に好ましい。含有量は、成形材料の30wt%以下が好ましく、より好ましくは10~20wt%である。

【0020】さらに他の天然の充填剤としては、アルパカ毛やウールのような動物繊維を使用してもよい。成形品の種類によっては、これらの動物繊維も有用だからである。

【0021】以上のように、本発明の成形材料には、生分解性プラスチック及び植物繊維やミネラルのような自然に存在する材料だけが含まれているので、得られる成形品の特性は環境に優しいものとなる。

【0022】この他、自然及び／又は生分解処理添加物、例えば、成形用離型剤やプロセス安定剤や核形成剤や抗酸化安定剤等を含有していてもよく、その含有量は、5wt%以下であることが好ましい。

【0023】また、本発明の成形材料は、ポリグリコール酸；ポリ乳酸；乳酸とグリコール酸とのコポリマー；又はその他の生分解性ポリマーを含有してもよい。これらの生分解性ポリマーも、成形品の生分解性を損なうことなく、溶融粘度を上昇させる効果があるからである。

【0024】以上のような構成を有する成形材料は、押し出し成形、射出成形に有用に用いられる。本発明の成形材料を射出成形や押し出し成形に供するにあたっては、上記物質(ヒドロキシカルボン酸オリゴマー、ミネラル、植物繊維など)を均一に混合して、粉末状、粒状(ペレットなど)、パテ状、その他適切な形状にして用

いることができる。

【0025】本発明の生分解性成形品は、本発明の成形材料を押し出し成形又は射出成形して得られるものである。

【0026】本発明の成形品は、生分解性プラスチック及び植物繊維やミネラルのような自然に存在する材料だけが含まれた成形材料を用いているので、環境に優しいものとなる。このように自然に存在する材料だけを用いてプラスチック成形品を製造することは、化学分解できないプラスチックをリサイクルしたり、地下埋設や焼却のように近年受け入れられ難い方法により廃棄するとい
10 う問題を解決する。そして、従来より用いられている標準の射出成形機を用いて成形できる成形材料を使用する可能性は、市場において益々広がるであろう。

*【0027】

【実施例】以下、本発明を下記実施例に基づいて説明する。

【0028】実施例1～4：PLAオリゴマー（分子量約3500程度）とチョーク（CaCO₃）を表1に示した比率で混合し、二軸スクリュー押出機で押出した。押出しゾーンの温度を90～160°Cとしたときには、すべての実施例でスムーズに押出すことができた。混合物の溶融粘度は、スクリューと並行に取付けられたブレ

10 ート流量計によって測定され、その結果は表1に示す通りである。

【0029】

【表1】

No.	オリゴマー：チョーク	120°での溶融粘度 (Pa·s)
1	100:0	0.4
2	50:50	15
3	35:65	50
4	20:80	20000

【0030】No. 1では溶融粘度が低すぎて成形にくくなり、No. 4では溶融粘度が高くなりすぎて成形にくくなる。

【0031】実施例5～12：PLAオリゴマー（分子量約3500程度）、PLAポリマー（分子量約2100程度）、チョーク（CaCO₃）、セルロース繊

維、ビーズワックスを、表2に示す配合組成に基づいて※

20※均一に混合してなる組成物を、実施例1に従って、押出し成形及び／又は射出成形し、成形のしやすさ、及び得られた成形品の外観を観察した。尚、押出しバレル及び射出成形機バレルでの設定温度は、90～160°Cである。

【0032】

【表2】

No.	5	6	7	8	9	10	11	12
PLAオリゴマー(%)	30	30	30	30	30	30	30	30
PLAポリマー(%)	—	—	—	—	—	—	5	5
チョーク(%)	60	55	45	59	57.5	55	55	57.5
セルロース繊維(%)	10	15	25	10	10	10	10	5
ビーズワックス(%)	—	—	—	1	2.5	5	—	2.5
押出成形	○	○	○	○	○	○	○	○
射出成形	○	—	—	○	—	○	○	—

【0033】いずれの実施例も良好に押し出し成形、射出成形できた。特に、ビーズワックス又はPLAポリマーを含有する場合（実施例8～12）では、得られた成形品の表面外観が向上していて、射出成形のしやすさが著しく改良されていた。

【0034】

【発明の効果】本発明の生分解性プラスチックの成形材料は、生分解性プラスチック成分として、ヒドロキシカ

ルボン酸オリゴマーを用いるので、原料としての生分解性プラスチック成分を得るための製造工程を簡略化でき、ひいては原料コストを低減できる。

40 【0035】本発明の成形品は、天然の材料だけを含有している生分解性成形材料を用いているので、環境に優しい生分解性であり、しかも生分解性プラスチック成分としてオリゴマーを用いているので、生分解速度も速い。

フロントページの続き

(72)発明者 デービッド ジョナサン バーマー
イギリス ジーユー2 5エーエフ サリー
一州 ギルフォード サリー リサーチ
パーク ヌージェント ロード 10 コウ
ベ スチール ヨーロッパ リミテッド
リサーチ ラバラトリィー内

(72)発明者 パリー ウッドファイン
イギリス ジーユー2 5エーエフ サリー
一州 ギルフォード サリー リサーチ
パーク ヌージェント ロード 10 コウ
ベ スチール ヨーロッパ リミテッド
リサーチ ラバラトリィー内